

Eine neue, einfache Synthese hochacider Tetraarylpropene

Hans Bauer, Christian Moerler¹⁾ und Dieter Rewicki*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

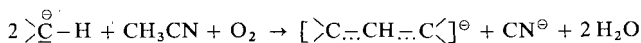
Eingegangen am 16. Oktober 1978

A New, Convenient Synthesis of Highly Acidic Tetraarylpropenes

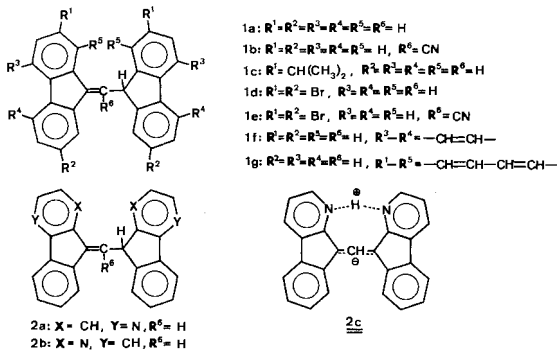
Fluorene, substituted fluorenes and azafluorenes, respectively, react with acetonitrile in the presence of powdered potassium hydroxide and molecular oxygen to give tetraarylpropenes in good yields.

Tetraarylpropene des Typs **1** mit hoher CH-Acidität ($pK < 15$) sind auf verschiedenen²⁾ Wegen zugänglich. Wir berichten hier über eine neue, einstufige Synthese, durch welche auch auf den bekannten Wegen *nicht* darstellbare Verbindungen dieses Typs gewonnen werden können.

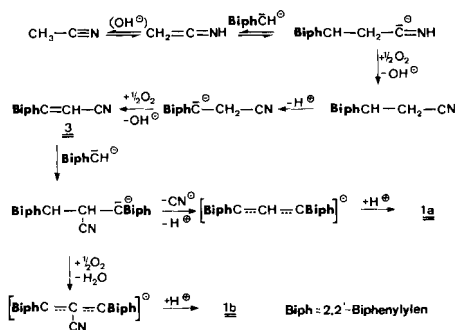
Wird eine Lösung von Fluoren in Acetonitril mit pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt, so färbt sich die Lösung rasch tief violett. Ähnliche Farbreaktionen treten mit substituierten Fluorenen, benzoanellierten Fluorenen und Azafluorenen ein. Beim Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff tritt lediglich die Anionenfarbe des Edukts auf; die Bildung der tief farbigen Produkte schließt somit einen Redoxprozeß ein. Ferner handelt es sich um eine Reaktion an der Oberfläche des Kaliumhydroxids: Bei Verwendung von nicht pulverisiertem Kaliumhydroxid verläuft die Reaktion nur äußerst langsam, mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Laugen unterbleibt sie ganz³⁾. Unter den von uns ermittelten optimalen Bedingungen fallen bei der Umsetzung in ca. 90proz. Ausbeute 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylyl)propen⁴⁾ (**1a**) und daneben in wechselnden Ausbeuten dessen 2-Cyan-Derivat **1b** an. Eine Addition des Fluorenyl-Anions an die $C\equiv N$ -Gruppe erfolgt nicht. Als O_2 -Bedarf der Reaktion ergab sich volumetrisch ca. 1 Moläquv. O_2 /Moläquv. **1a**, so daß folgende Bruttoreaktion abläuft:



Die folgenden Formeln geben einen Überblick über die von uns erhaltenen Tetraarylpropene:



Die Konstitution der Propene wurde durch analytische und spektroskopische Daten gesichert; in einigen Fällen liegen *E,Z*-Gemische vor (vgl. Tab. 1). **2a** konnte auf unabhängigem Wege dargestellt werden⁵⁾. Dagegen waren alle Versuche, die Propene **1g** und **2b** auf den bekannten²⁾ Wegen herzustellen, gescheitert. Das Diazapropen **2a** ist von besonderem Interesse: In der NH-Form **2c** befinden sich die N-Atome in für einen intramolekularen Protonenübergang günstiger Position. Tatsächlich liegt diese Verbindung ausschließlich in der NH-Form **2c** vor⁶⁾. Neben den Propenen werden jeweils die entsprechenden 2-Cyan-Verbindungen z. T. in sehr geringer Menge gebildet. Die Synthese versagt, wenn die gebildeten Tetraarylpropene — wie z. B. bei 1-Alkylfluorenen als Edukten — leicht durch Luftsauerstoff oxidierbar sind. Von dem Reaktionsverlauf haben wir die folgende Vorstellung:



Mit dieser Vorstellung stehen in Einklang: a) Die praktisch vollständige Rückgewinnung des eingesetzten Fluorens bei Ausschluß von Luftsauerstoff; b) Die glatte Addition von Fluorenylanionen an **3** in dipolaren aprotischen Solventien unter anschließender Eliminierung von CN^\ominus und Bildung des **1a**-Anions; in Gegenwart von Sauerstoff bildet sich neben **1a** in 1–5proz. Ausbeute das **1b**-Anion. c) Der O_2 -Bedarf der Reaktion von **1** bis 1.2 Moläquiv. O_2 /Moläquiv. **1a**.

Die Umsetzung ist nicht auf Acetonitril beschränkt, verläuft in diesem Medium aber besonders glatt. Setzt man an seiner Stelle z. B. Dimethylsulfoxid als Reaktanden und Lösungsmittel ein, so läßt sich nach längerem Erwärmen in Gegenwart von pulv. Kaliumhydroxid **1a** in 69proz. Ausbeute isolieren.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi; UV-Spektren: DK-2A der Fa. Beckman, die Spektren der Carbanionen wurden nach Lit.⁷⁾ aufgenommen; ¹H-NMR-Spektren: Varian XL-100, TMS als innerer Standard.

Allgemeine Vorschrift: Ca. 3 mmol der CH-aciden Komponente in 50 ml Acetonitril werden bei 50°C mit 2.5 g pulv. Kaliumhydroxid versetzt. Die Mischung wird an der Luft 1–8 h gerührt. Die gelbe bis rote Farbe der Edukt-Anionen geht dabei rasch in die Farbe der Produkt-Anionen über. Es wird mit 30proz. Essigsäure angesäuert, mit Benzol ausgeschüttelt und der Rückstand der Benzolphase an SiO_2 (Merck, neutral) in Benzin/Benzol (7/3) chromatographiert. Die erhaltenen Tetraarylpropene sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab.: Tetraarylpropene aus Fluorenen und Acetonitril; Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, analytische und spektroskopische Daten

Verbindung	Reaktionsbedingungen ^{a)}	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	M ⁺ (MS)	Analyse C H N	λ_{max} [nm] (lg ϵ) Propen ^{b)} Propenid ^{c)}
1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylyl)propen (1a)	1 h/50°	90	209° (Lit. ^{d)} 205–206°)	C ₂₈ H ₁₇ N (367.5)	367	Ber. 91.52 4.66 3.81 Gef. 91.23 4.78 3.91	328 (4.58) 653 (4.76)
1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylyl)-2-cyanpropen (1b)	1 h/50°	1–5	218°				
1,1,3,3-Bis(4-isopropyl-2,2'-biphenylyl)propen (1c , E/Z-Gemisch ^{e)})	2 h/50°	60	120–130°	C ₃₃ H ₃₀ (426.6)	426	Ber. 92.91 7.09 Gef. 92.79 7.14	318 (4.56)
1,1,3,3-Bis(4,4'-dibrom-2,2'-biphenylyl)propen (1d)	2 h/50°	40	302°	C ₂₇ H ₁₄ Br ₄ (658.0)	654	Ber. 49.28 2.15 Gef. 49.01 2.09	311 (4.52) 560 (5.02)
2-Cyan-1,1,3,3-bis(4,4'-dibrom-2,2'-biphenylyl)propen (1e)	2 h/50°	10	314–315°	C ₂₈ H ₁₄ Br ₄ N (683.0)	679	Ber. 49.23 1.92 2.05 Gef. 49.43 1.95 1.99	332 (4.22) 647 (4.69)
1,1,3,3-Bis(4,5-phenanthryl)propen (1f)	2.5 h/50°	40	270° (Lit. ^{g)} 276–277°)				
11-(Benzo[<i>a</i>]fluorenylidene)methyl-11H-benzo[<i>a</i>]fluoren (1g)	2 h/50°	76	262°	C ₃₅ H ₂₂ (442.2)	442	Ber. 94.99 5.01 Gef. 94.71 4.98	357 (3.90) 625 (4.55)
9-(4-Azafluorenylidene)methyl-4-azafluoren (2a , E/Z-Gemisch ^{e)})	2.5 h/50° ^{g)}	50	282°	C ₂₅ H ₁₆ N ₂ (344.4)	344	Ber. 87.18 4.68 8.13 Gef. 86.96 4.67 8.09	307 (4.48) 552 (4.99)
9-(1-Azafluorenylidene)methyl-1-azafluoren (2c , NH-Form ^{h)})	8 h/20° ^{h)} 1 h/50°	35	225°	C ₂₅ H ₁₆ N ₂ (344.4)	344	Ber. 87.18 4.68 8.13 Gef. 87.42 4.78 7.85	568 (4.29) 592 (4.28)

^{a)} Reaktionsdauer/Reaktionstemp. — ^{b)} In CHCl₃: **1b–e**; in CH₂Cl₂: **1f**, **1g**, **2c**; in CH₃CN: **2a**. — ^{c)} In DMSO/C₂H₅OH/C₂H₅ONa. — ^{d)} ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.85/1.30 bzw. 0.95/1.25 (d, *J* = 7 Hz; zusammen 12H im Intensitätsverhältnis 31:69; CH(CH₃)₂), — ^{e)} ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 5.70 bzw. 5.84 (d, *J* = 10 Hz; zusammen 1H; Ar₂CH), 6.42 bzw. 6.52 (d, *J* = 10 Hz; zusammen 1H, = CH–), — ^{f)} ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.6–9.4 (m, 15 H; arom. und olefin. H), 17.2 (breit, 1H; NH in H-Brücke). — ^{g)} Chromatographie in Benzol/Ethanol (9:1). — ^{h)} Chromatographie in Benzol/Essigester (95:5).

Literatur

- ¹⁾ Ch. Moerler, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1978.
- ²⁾ Vgl. H. Fischer und D. Rewicki, in J. W. Cook und W. Carruthers, Progress in Organic Chemistry, S. 148, Butterworth & Co. Ltd., London 1968.
- ³⁾ In den beiden zuerst genannten Fällen läßt sich die Reaktion durch Zusetzen von Phasentransfer-Katalysatoren oder Kronenethern beschleunigen bzw. einleiten.
- ⁴⁾ R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer und H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **654**, 64 (1962).
- ⁵⁾ Durch Umsetzung von 4-Azafluorenyl-natrium und *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium-perchlorat nach Ch. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. **97**, 3331 (1964); vgl. K. Roth, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1973.
- ⁶⁾ Über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **2c** wird an anderer Stelle berichtet; W. Kühlbrandt, P. Luger und D. Rewicki, in Vorbereitung.
- ⁷⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **690**, 50 (1965).
- ⁸⁾ R. Kuhn, Angew. Chem. **75**, 174 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 163 (1963).

[387/78]